

AN 1981:66660 CAPLUS  
 DN 94:66660  
 ED Entered STN: 12 May 1984  
 TI Curable epoxy resin compositions  
 PA Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC C08G059-42; C09D003-58; C09J003-16; C09K003-10  
 CC 36-3 (Plastics Manufacture and Processing)  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 55129416	A2	19801007	JP 1979-36851	19790330
PRAI	JP 1979-36851	A	19790330		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 55129416	IC	C08G059-42; C09D003-58; C09J003-16; C09K003-10
	IPCI	C08G0059-42; C09D0003-58 [ICA]; C09J0003-16 [ICA]; C09K0003-10 [ICA]

AB Epoxy resins, polycarboxylic acid anhydrides, and fatty acids containing ricinoleic acid are hardened to prepare moldings having good flexibility and heat and impact resistance. Thus, Epikote 828 [25068-38-6] 100, castor oil fatty acid 35, HN-2200 [38497-16-4] 70, and 1-benzyl-2-methylimidazole 1 part were mixed, degassed, and hardened at 80° for 3 h and at 120° for 6 h to prepare a molding having heat crack index 10 and bending flexibility 24 mm, compared with 2 and 10, resp., for a similar molding prepared in the absence of castor oil fatty acid.

ST epoxy resin anhydride crosslinker; heat impact resistance epoxy; castor oil epoxy plasticizer

IT Plasticizers  
 (castor oil fatty acids, for epoxy resins)

IT Crosslinking agents  
 (methylnetetrahydrophthalic anhydride, for epoxy resins containing castor oil fatty acids)

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous  
 RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process) (moldings, flexible and heat-impact-resistant)

IT Fatty acids, uses and miscellaneous  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (castor-oil, plasticizers, for epoxy resins)

IT 38497-16-4  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (crosslinking agents, for flexible and heat- and impact-resistant epoxy resins)

IT 25068-38-6  
 RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process) (moldings, flexible and heat-impact-resistant)

PAT-NO: JP355129416A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55129416 A

TITLE: CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION

PUBN-DATE: October 7, 1980

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MIURA, MARENORI

ONUMA, YOSHINOBU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

mitsubishi petrochem co ltd

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP54036851

APPL-DATE: March 30, 1979

INT-CL (IPC): C08G059/42, C09D003/58 , C09J003/16 , C09K003/10

ABSTRACT:

PURPOSE: An epoxy resin composition in which ricinoleic acid is used together with an acid anhydride curing agent to give cured products with high flexibility and heat-shock resistance, thus being suitably used as an insulating impregnant for electric parts and as a sealing material.

CONSTITUTION: The objective composition comprises (A) 100pts.wt. of a polyfunctional epoxy compound bearing two or more 1,2epoxy groups in the molecule such as glycidyl ether of polyhydric phenol, (B) 10~200 parts of an alicyclic and/or aliphatic polycarboxylic anhydride such as maleinized alloocimene and (C) 10~100 parts of fatty acid containing more than 50wt% of ricinoleic acid as the major component such as castor oil.

EFFECT: As components A and B used in the present invention are liquid at room temperature, the resulting composition is a lowviscosity liquid, thus having high operability.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1980-83412C

DERWENT-WEEK: 198047

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Curable epoxy! resin compsns.- comprise polyfunctional epoxy! cpd., an aliphatic poly:carboxylic anhydride and a fatty acid

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD[MITP]

PRIORITY-DATA: 1979JP-0036851 (March 30, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 55129416 A</u>	October 7, 1980	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C08G059/42, C09D003/58, C09J003/16, C09K003/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55129416A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises (a) a polyfunctional epoxy cpd. contg.  $\geq 2$  1,2-epoxy gps. and which is liq. at room temp. (e.g. glycidyl ethers of diphenyl alkanes, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulphone, hydroquinone, resorcin, dihydroxydiphenyl or dihydroxynaphthalene or novolak or resol) (100 pts. by wt.); (b) an aliphatic polycarboxylic anhydride also liq. at room temp. (e.g. methyl tetrahydrophthalic, methyl hexahydrophthalic, methyl nadic- and hexahydrophthalic-anhydrides, Diels-Alder reaction prods. of a triene or alpha-terpene and maleic anhydride or a diene dimer and maleic anhydride, isomerised prods. of the Diels-Alder reaction prods, acid anhydride prepd. by heating rimuene and maleic anhydride and partial or completely hydrogenated prods. of the Diels-Alder reaction prods., etc. (10-200 pts. by wt.); and (c) a fatty acid comprising  $\geq 50$  wt. % of lincolic acid 10-100 pts. by wt.) together with conventional additives. The compsns. provide cured prods. having high flexibility and thermal shock resistance.

TITLE-TERMS: CURE POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION COMPRISE POLYFUNCTIONAL POLYEPOXIDE COMPOUND ALIPHATIC POLY CARBOXYLIC ANHYDRIDE FATTY ACID

DERWENT-CLASS: A21

CPI-CODES: A05-A01B; A08-D02;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0037 0203 0224 0228 1277 1282 1365 1367 1369 1377 1383 1601 2002 2015 2020 2198 2286 2287 2302 2493 2511 2600 2628 2671  
Multipunch Codes: 011 03& 05 075 106 140 199 213 217 218 219 220 222 223 226 231 240 299 331 336 341 359 44& 473 475 505 541 546 551 560 566 720

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—129416

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和55年(1980)10月7日

C 08 G 59/42

2102—4 J

// C 09 D 3/58

7167—4 J

C 09 J 3/16

7016—4 J

C 09 K 3/10

6526—4 H

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

## ⑮ 硬化性エポキシ樹脂組成物

⑯ 発明者 大沼吉信

⑰ 特 願 昭54—36851

茨城県稲敷郡阿見町大字若栗13

⑱ 出 願 昭54(1979)3月30日

15番地三菱油化株式会社中央研

⑲ 発明者 三浦希機

究所内

茨城県稲敷郡阿見町大字若栗13

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社

15番地三菱油化株式会社中央研

東京都千代田区丸の内2丁目5

究所内

番2号

㉑ 代理人 弁理士 中谷守也

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

硬化性エポキシ樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. (a) / 分子中に2個以上の1,2-エポキシ基を含有する多官能性エポキシ化合物

(b) 脂環族ポリカルボン酸無水物及び/又は脂肪族ポリカルボン酸無水物、並びに

(c) リシノール酸を主成分とする脂肪酸を含有してなる硬化性エポキシ樹脂組成物。

2. (a) 成分及び(b)成分がいずれも常態で液状であり、かつ(c)成分がリシノール酸を50重量%以上含有する脂肪酸である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. (a) 成分/100重量部に対し(b)成分が10~200重量部及び(c)成分が10~100重量部である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は可撓性及び耐熱衝撃性に優れた硬化物を与える硬化性エポキシ樹脂組成物に関するものであり、この組成物は特に電気部品の絶縁含浸材及びシーリング材等の用途に適するものである。

エポキシ樹脂はポリアミン硬化剤、酸無水物硬化剤等によつて硬化させることにより、化学的、機械的及び電気的特性に優れた硬化物を与えることができ、塗料、接着剤、注型材、積層材及びシーリング材等の種々の用途に広く利用されている。

殊に、酸無水物硬化剤が、ポリアミン硬化剤に比べて毒性が低く、また硬化時の発熱量が少なく収縮率が小さいこと、及び電気的性質の優れた硬化物を与えることなどのために、酸無水物硬化剤を用いた液状エポキシ樹脂は、電気部品の絶縁含浸材、シーリング材等として多量に用いられているが、その硬化物が可撓性に乏しく、機械的衝撃や熱衝撃を受けると亀裂を生じやすい欠点があつた。

本発明者等は、酸無水物硬化剤を用いたエポキシ樹脂における上記の欠点を改良するために種々研究を行なつた結果、酸無水物硬化剤にリシノール酸を併用することにより、その目的を達成できる知見を得、本発明に到達したのである。

すなわち、本発明は、

- (a) 1分子中に2個以上の1,2-エポキシ基を含有する多官能性エポキシ化合物、
- (b) 脂環族ポリカルボン酸無水物及び/又は脂肪族ポリカルボン酸無水物、並びに
- (c) リシノール酸を主成分とする脂肪酸を含有してなる硬化性エポキシ樹脂組成物を提供するものである。

本発明における(a)成分の1分子中に2個以上の1,2-エポキシ基を含有する多官能性エポキシ化合物としては、エポキシ樹脂用の種々の多官能性エポキシ化合物、たとえば旭内弘編、昭和45年7月30日、昭晃堂発行の「エポキシ樹脂」第3章及び第4章に記

載されたような種々の多官能性エポキシ化合物が使用できる。その代表的な多官能性エポキシ化合物としては下記のものがある。

多価フェノールのグリシジルエーテル類、たとえば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン及びビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンのようなジフェニルアルカンのグリシジルエーテル；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ヘイドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシジフェニル又はジヒドロキシナフタリン等のグリシジルエーテル；フェノール又はクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物のノボラック又はレゾールのグリシジルエーテルのような多価フェノールより誘導される化合物。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物のポリ(エポキシアルキル)エーテル類、たとえばエ

-3-

チレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン又はペンタエリスリトールより誘導されるエポキシ化合物。

ポリカルボン酸のポリグリシジルエステル類、たとえばフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、テトラヒドロフタル酸又はヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル。

不飽和脂肪酸のポリマーのポリグリシジルエステル類、たとえばリノレン酸二量体のジグリシジルエステル。

不飽和酸エステルのエポキシ化物、たとえばエポキシ化アマニ油又はエポキシ化大豆油。

エポキシ化したジエン類、たとえばジエポキシ化ブタジエン又はジエポキシ化ビニルシクロヘキセン。

3,4-エポキシシクロヘキサノカルボン酸の3,4-エポキシシクロヘキシルメチルエステル、ポリグリシジルイソシアヌレ

-5-

-4-

ート、ジグリシジルアニリン。

エポキシ基含有共重合体類、たとえばスチレンとグリシジルメタクリレートとの共重合体、アクリロニトリルとグリシジルメタクリレートとの共重合体、スチレンとアリルグリシジルエーテルとの共重合体。

本発明においては、これらの1分子中に2個以上の1,2-エポキシ基を含有する多官能性エポキシ化合物を2種以上併用してもよい。また、この多官能性エポキシ化合物の粘度低下等の目的で、これにブチルグリシジルエーテル、合成脂肪酸のグリシジルエステル等のモノエポキシ化合物を配合してもよい。

本発明における(b)成分の脂環族ポリカルボン酸無水物としては、たとえば下記のものがある。

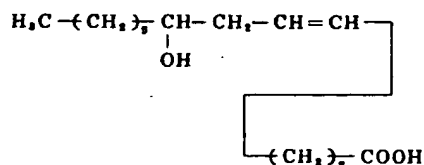
- (1) 常温で液状の無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸及び無水メチルナジック酸、融点34℃の無水ヘキサヒドロフタル酸等。

-6-

- (Ⅰ) ミルセン、アロオシメン、2,7-ジメチル-1,3,7-オクタトリエン、2,6-ジメチル-1,3,6-オクタトリエン、1,3,5- $\eta$ -オクタトリエン、1,3,7- $\eta$ -オクタトリエン、1,4,6- $\eta$ -オクタトリエン等のトリエンまたは $\alpha$ -テルピネンと無水マレイン酸とのダイールス・アルダー反応生成物。
- (Ⅱ) ブタジエンの二量体、イソプレンの二量体等のジエン類と無水マレイン酸とのダイールス・アルダー反応生成物。
- (Ⅲ) 上記(Ⅰ)及び(Ⅱ)の反応生成物を加熱処理することにより、又はアミン類、塩化リチウム、ヨウ化ナトリウム、臭化リチウム、臭化カリウム等のアルカリ金属塩、有機リン化合物等の異性化触媒の存在下で異性化処理して得られる異性化生成物。
- (Ⅳ) リモネンと無水マレイン酸を酸性触媒の存在下又は不存在下で加熱処理して得られる酸無水物。

- 7 -

れ、ひまし油脂肪酸の主成分として該脂肪酸中に通常80〜90重量%の含量で含有されている。リシノール酸は分子中に1個の水酸基と1個の二重結合を有する下記構造式で表わされる脂肪酸である。



この構造式を有する天然のリシノール酸はノ2-オキシシス-7-オクタデセン酸であるが、この天然のリシノール酸を希硝酸と亜硝酸ナトリウムとともに加熱して得られるトランス型のリシノエライジン酸も本発明ではリシノール酸に包含せしめる。

リシノール酸を主成分とする脂肪酸は、ひまし油の加水分解で製造され、一般に市販されているから、本発明においてはこれらの市

-9-

(VI) 上記 (I) ~ (V) の酸無水物の二重結合を部分的に又は完全に水素添加して得られる酸無水物。

本発明における (b) 成分の脂肪族ポリカルボン酸無水物としては、たとえば無水ドデセニルコハク酸があげられる。

本発明における上記（b）成分は、本発明の組成物においてその／種類を単独で配合してもよいし、２種以上を併用してもよい。本発明における（b）成分として特に好ましいものは、アロオシメンと、アロオシメン及びミルセンの混合物と、又はアロオシメン及びαービネンの混合物と、無水マレイン酸とのディールス・アルダー反応生成物、並びにこれらの反応生成物を異性化処理して得られる液状異性化物である。

本発明における(c)成分は、リシノール酸を主成分とする脂肪酸であり、リシノール酸含有量が50重量%以上の脂肪酸が好ましい。リシノール酸はリシノレイン酸ともいわ

-8-

販品を有利に使用することができる。

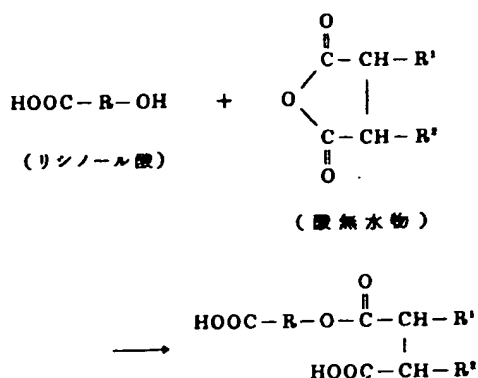
純粋な天然のリシノール酸は融点があるものの常温で低粘度の液状物であり、リシノール酸を主成分とする脂肪酸、たとえばリシノール酸を80〜90重量%含有するひまし油脂肪酸も常温で低粘度の液状物である。したがって、これらのリシノール酸を主成分とする脂肪酸は、(a)多官能性エポキシ化合物及び(b)ポリカルボン酸無水物との相溶性が良好であつて、比較的低温でこれらと均一に混和することができる。特に、この場合に(a)成分、(b)成分及び(c)成分として、いずれも常温で液状のものを遇せば、得られる組成物は常温で液状であつて、作業性の著しく良好な硬化性エポキシ樹脂組成物となる。

また、リシノール酸は単独ではエポキシ化合物に対して単官能性としてしか反応しないが、酸無水物の存在下では二官能性としての反応性を示すので、多官能性エポキシ化合物 (a) に酸無水物 (b) とリシノール酸 (c)

- 10 -

を配合してなる本発明の組成物は、その硬化に際してリシノール酸(c)が(b)成分の酸無水物と共働して硬化反応に寄与するとともに、それにより硬化物の耐熱衝撃性及び可撓性を向上させるのに寄与するものと思われる。

なお、リシノール酸がエポキシ化合物との反応に際して、単独では単官能性にしか反応しないが、酸無水物の存在下では二官能性に作用するのは、下記によると推測される。すなわち、リシノール酸は、そのカルボキシル基がエポキシ基とは反応するが、その水酸基は酸無水物の存在下ではエポキシ基とは反応しない。ところが、リシノール酸の水酸基は酸無水物基とは下記のとおり反応してポリカルボン酸を生成するので、リシノール酸は酸無水物の存在下ではエポキシ樹脂の硬化反応に二官能性化合物として反応に関与することができ、その結果硬化物の物性に重大な影響を与えることになるものと思われる。



本発明の組成物における各成分の配合割合は、(a)成分/100重量部に対して、(b)成分が10~200重量部、好ましくは20~170重量部、(c)成分が10~100重量部、好ましくは20~80重量部である。(c)成分の配合割合があまり少ないと硬化物の可撓性が不十分となるし、多すぎると硬化物の熱変形温度が低下してきて(たとえば熱変形温度が20~30℃に低下する。)

-11-

-12-

、その用途が制限され、いずれも好ましくない。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、(1)リシノール酸が常温で低粘度の液体であるので、比較的低温での混和性に優れており、特に(a)成分及び(b)成分として常温で液状のものを選べば、常温で低粘度の液状物であり、作業性等が著しく優れていること、(2)硬化反応に関与したリシノール酸の長鎖にもとづき可撓性に著しく優れ、かつ耐熱衝撃性及び耐水性にも優れた硬化物を与えること、(3)リシノール酸が比較的安価に、容易に入手できるものであつて、高価な可撓性付与剤を必要としない等の種々の優れた効果を発揮することができる。

特に、硬化性エポキシ樹脂組成物に、たとえばアジピン酸(融点/52℃)、アゼライン酸(融点/66℃)等のジカルボン酸を配合して硬化物性を改善する場合に、それらの配合には100℃以上の高温加熱を必要とし

、しかも得られる硬化物の可撓性の向上効果が充分でないのと較べれば、本発明におけるリシノール酸を主成分とする脂肪酸の配合による低温混和性の良好なこと、組成物の粘度低下に優れた効果が得られること、及び硬化物の著しい可撓性向上効果が得られること等は、驚ろくべき優れた効果である。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には、上記(a)~(c)成分のほか、所望により種々の他の成分を添加することができる。

特に、組成物の硬化を促進せしめるために適当な促進剤を添加することができる。かかる促進剤としては、たとえばトリアルキルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、トリエタノールアミン、ピペリジン、ジメチルアミノメチルフェノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールのヘキソエート、イミダゾール類(たとえば2-エチル-4-メチルイミダゾール、ノベンジル-2-メ

-13-

-14-

チルイミダゾール等)、トリフェニルホスフィン、 $\delta$ -ジアザビスクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7、オクタヒドロシクロヘキサン等があげられる。

また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には、その硬化前の任意の段階において充填剤、補強剤、顔料、染料、耐炎性物質、離型剤等を混合することができる。その充填剤及び補強剤としては、たとえばガラス繊維、カーボン繊維、雲母、石英粉、酸化アルミニウム・3水和物、石こう、カオリン、アルミニウム粉及び炭酸カルシウム等があげられる。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂の通常の用途、たとえば接着剤、塗料、圧縮成型用材、積層成型用材、注型用材及びシーリング用材等に使用することができる。特に、(a)成分として液状の多官能性エポキシ化合物、(b)成分として液状の無水物を選択・使用すれば、常温で低粘度の液状組成物となるから、この組成物は電気

絶縁用含浸材及びシーリング材等として著しく優れている。

次に、無水物製造例、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。これらの例における部は特に付記しない限り、重量にもとづくものである。

#### 無水物製造例1

無水マレイン酸68.6g(7.0モル)を攪拌機、温度計、コンデンサー、滴下ロート及び窒素導入管を付設した容量3ℓの四つ口フラスコに入れ、攪拌及び窒素ガスを導入しながら、140℃に加熱した。130～140℃の温度を保持しながら、1000g(7.36モル)のアロオシメン(安原油脂工業社製品)を徐々に滴下した。反応熱のために温度が上昇するのでウォーターバスで冷却して、反応温度を130～140℃に保った。約1時間かかつてアロオシメンの滴下を終了後、さらに反応を完結させるために130～140℃で10分間攪拌を続けた。反応液は

-15-

アロオシメンの滴下時には赤色であり、反応が終了するにつれて淡褐色に変化した。

反応終了後、100℃以下の温度でアスピレーター吸引による減圧(減圧度20mmHg)下に過剰のアロオシメンを留去した。生成無水マレイン化アロオシメンの融点は75～80℃であつた。

#### 無水物製造例2

上記製造例1において得られた無水マレイン化アロオシメン60gを、攪拌機、温度計、コンデンサー、窒素ガス導入管を付設した四つ口フラスコに入れ、約100℃に加熱溶解した。

これにより化ナトリウム1.8gを加え、200℃で2時間攪拌した(よう化ナトリウムは完全に溶解せず、細かく分散していた)。

反応終了後、n-ヘキサンを500cc加え、10%チオ硫酸ソーダ水溶液500ccで生成物を洗浄した。水洗後、水層を除き、油層

-17-

-16-

に無水硫酸ソーダを加えて脱水し、ついで減圧度0.5mmHgで蒸留した。160～185℃/0.5mmHgの留分として淡黄色の液状無水マレイン化アロオシメン54g(原料の無水マレイン化アロオシメンに対する収率90%)を得た。その粘度(E型粘度計)は25℃で1.22cpsであつた。

#### 無水物製造例3

製造例1で得た無水マレイン化アロオシメン60gを攪拌機、温度計、コンデンサー及び窒素導入管を付設した四つ口フラスコに入れ、約100℃に加熱溶解した。これにトリ-n-ブチルアミン0.3gを加え、190℃で窒素ガスを導入しながら1時間攪拌処理をした。この間にトリ-n-ブチルアミンは均一に溶解した。

処理後の生成物を減圧度0.5mmHgで単蒸留し、147～175℃/0.5mmHgの留分として、淡黄色の液状の無水マレイン化アロオシメン57g(原料の無水マレイン化アロ

-18-



オキシメンに対する収率95%)を得た。その粘度(B型粘度計)は25℃で87cPであつた。

#### 酸無水物製造例4

アロオキシメンの代りに、純度50重量%の $\alpha$ -テルピネン(安原油脂工業社製品)を2000g(7.35モル)及び反応温度を70~80℃とした以外は、製造例1と同様にして反応をさせた。160~180℃/0.5mmHgで減圧蒸留精製し、1556g(原料に対する収率95%)の無水マレイン化 $\alpha$ -テルピネンを得た。

#### 酸無水物製造例5

アロオキシメンの代わりに、純度75重量%のミルセン(安原油脂工業社製品)を1333g(7.35モル)及び反応温度を70~80℃としたほかは、製造例1と同様にして反応を行なつた。155~175℃/1mmHgで減圧蒸留精製し、1523g(原料に対する収率93%)の無水マレイン化ミルセンを得

た。

#### 酸無水物製造例6

無水マレイン酸69g(0.7モル)を攪拌機、温度計、コンデンサー、滴下ロート及び窒素導入管を付設した容量200mlの四つ口フラスコに入れ、攪拌及び窒素ガスを導入をしながら130~140℃に加熱し、この温度を保ちながら60g(0.44モル)のアロオキシメンと純度50%の $\alpha$ -テルピネン(安原油脂工業社製品)80g(0.29モル)の混合溶液を徐々に滴下した。約1時間かかつて滴下を終了し、さらに10分間攪拌した。生成物を減圧度20mmHgで蒸留精製した直後のもの、すなわち無水マレイン化アロオキシメンと無水マレイン化 $\alpha$ -テルピネンとからなる混合酸無水物は液状であつたが、3日後には結晶化した。

この混合酸無水物にトリ-n-ブチルアミン0.8g(酸無水物混合物の理論収量に対して0.5重量%)を加え、190℃で0.5時間

-19-

攪拌した。得られた生成物を減圧度0.5mmHgで単蒸留し、155~180℃/0.5mmHg留分として淡黄色の液状の混合酸無水物153g(原料に対する収率93%)を得た。その粘度は25℃で222cPであつた。

#### 酸無水物製造例7

製造例6において、アロオキシメンを70g、及び $\alpha$ -テルピネンの代わりに製造例5で用いたミルセンを40g用いる以外は、製造例6と同様にして無水マレイン化反応をさせ、得られた無水マレイン化物を同様にして異性化処理した。

得られた異性化処理後の液状の酸無水物の25℃の粘度は112cP及び収率は92%であつた。

#### 実施例1

エビコート828[シエル化学社商品名、エポキシ当量189、ビスフェノールAのグリシジルエーテル]100部、製造例2において得られた液状マレイン化アロオキシメン

100部、ひまし油脂肪酸(綜研化学社製品、リシノール酸含有量80~85重量%)35部、促進剤として1-ベンジル-2-メチルイミダゾール1部を30~40℃で均一に攪拌、混合し、減圧下(2mmHg以下)で脱泡してエポキシ樹脂組成物を調製した。この組成物の粘度は25℃で780cPであつた。

この組成物を80℃で3時間前硬化させ、次いで120℃で6時間後硬化させたところ、表-1に示す可撓性のある硬化物が得られた。

#### 実施例2

液状無水マレイン化アロオキシメン100部の代りに市販の硬化剤HN-2200(日立化成社商品名、無水メチルテトラヒドロフタル酸)70部を用いた以外は、実施例1と同様にして組成物を調製し、同様にして硬化させた。

得られた硬化物の物性は表-1に示すとおり

-22-

-21-

りであつた。

#### 比較例1

エビコート828を65部、エビコート871(シエル化学社商品名、ダイマー酸のグリシジルエステル)を35部、実施例1において用いたと同様のHN-2200を55部、ノベンジル-2-メチルイミダゾールを1部用い、ひまし油脂肪酸を用いずに、そのほかは実施例1と同様にして組成物を調製し、同様にして硬化させた。

得られた硬化物の物性は表-1に示すとおりであつた。

#### 比較例2

エビコート828を100部、ドデセニルサクシニク酸無水物(以下、これを「DSA」という。)を130部、ノベンジル-2-メチルイミダゾールを1部用い、ひまし油脂肪酸は用いずに、そのほかは実施例1と同様にして組成物を調製し、同様にして硬化させた。

-23-

エビコート828を100部、製造例2で得た液状の無水マレイン化アロオシメンを100部、大豆油脂肪酸(鯨研化学社製品)を35部用い、ひまし油脂肪酸は用いずに、そのほかは実施例1と同様にして組成物を調製し、同様にして硬化させた。

得られた硬化物の物性は表-1に示すとおりであつた。

#### 実施例3~16

表-2に記載の各組成割合の組成物を、実施例1における同一の条件で硬化させた。

得られた各硬化物の硬化物性は表-2に記載のとおりであつた。

表-1及び表-2に記載の結果から明らかに、各実施例の組成物の硬化物は、比較例の組成物の硬化物に較べてビートクラック指数が大きく、耐熱衝撃性に著しく優れている。また、表-1に記載の結果から明らかに、実施例1~2の組成物の硬化物は比較例のものと較べて曲げたわみ量が大きく

-25-

得られた硬化物の物性は表-1に示すとおりであつた。

#### 比較例3

エビコート828を100部、製造例2で得た液状の無水マレイン化アロオシメンを120部、ノベンジル-2-メチルイミダゾールを1部用い、ひまし油脂肪酸は用いずに、そのほかは実施例1と同様にして組成物を調製し、同様にして硬化させた。

得られた硬化物の物性は表-1に示すとおりであつた。

#### 比較例4

エビコート828を100部、HN-2200を80部、ノベンジル-2-メチルイミダゾールを1部用い、ひまし油脂肪酸は用いずに、そのほかは実施例1と同様にして組成物を調製し、同様にして硬化させた。

得られた硬化物の物性は表-1に示すとおりであつた。

#### 比較例5

-24-

、可撓性に著しく優れている。

以下に

-26-

表 - 1

例		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
組成	エポキシ化合物 (部)	エポコート828 (100)	エポコート828 (100)	エポコート828 (65) エポコート871 (35)	エポコート828 (100)	エポコート828 (100)	エポコート828 (100)	エポコート828 (100)
	脂肪 酸 (部)	ひまし油脂肪酸 (35)	ひまし油脂肪酸 (35)	—	—	—	—	大豆油脂肪酸 (35)
	酸 無 水 物 (部)	製造例2のもの (100)	HN-2200 (70)	HN-2200 (55)	D 8 A (130)	製造例2のもの (120)	HN-2200 (80)	製造例2のもの (100)
	硬化促進剤 ※1 (部)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
硬化物の物性	硬化物 外観	透 明	透 明	やや不透明	透 明	透 明	透 明	透 明
	熱変形温度 ※2 (℃)	68	69	70	67	123	125	60
	ヒートクラック指数 ※3	10	10	2	1	0	0	10
	曲げ強度 ※4 (kg/cm <sup>2</sup> )	10	10	10	7	13	14	8
	曲げ弾性率 ※5 (kg/cm <sup>2</sup> )	270	260	240	195	250	273	250
	曲げたわみ量 (mm)	27	24	10	17	13	9	9

- 注) ※1 : 硬化促進剤は各例とも、ノベンジル-2-メチルイミダゾールである。  
 ※2 : ASTM D-648-45T による。  
 ※3 : 1/2インチ、六角ナット法(オリファント・ワッシャー法に準ずる。)による。  
 ※4 : JIS K-6911 による。  
 ※5 : JIS K-6911 による。

-27-

-28-

表 - 2

実施例		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
組成	エポキシ化合物 エポコート828 エピクロン830 ※1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	脂肪 酸 ひまし油脂肪酸 リシノール酸 ※2	35	50	35	35	35	35	35	35	35	50	35	35	50	50
	酸 無 水 物 製造例1のもの 2 3 4 5 6 7 HN-2200 B-650 ※3	120	90	100	100	100	90	110	90	100	60	80	110	100	100
	促 進 剤 ※4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬化物の物性	熱変形温度 (℃)	67	54	70	68	67	77	66	75	67	55	56	64	49	50
	ヒートクラック指数	10	12	10	7	8	7	8	7	9	11	10	10	12	12

- 注) ※1 : 大日本インキ社商品名、ビスフェノールFとエピクロルヒドリンより製造されたもの、エポキシ当量/72。  
 ※2 : 伊藤製油社製、リシノール酸の含量90%以上。  
 ※3 : 大日本インキ社商品名、無水メチルヘキサヒドロフタル酸。  
 ※4 : 各例ともノベンジル-2-メチルイミダゾールを使用。

-29-

-30-